

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95614

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 F 17/00
// C 0 9 K 3/00

識別記号
1 0 4

F I
C 0 1 F 17/00
C 0 9 K 3/00

A
1 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-196954

(22)出願日 平成9年(1997)7月23日

(31)優先権主張番号 特願平8-200056

(32)優先日 平8(1996)7月30日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 太田 勇夫

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学

工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 加賀 隆生

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社内

(72)発明者 西村 透

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学

工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶性酸化第二セリウムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 0.005~5μmの範囲で任意に制御された粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を製造する方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 本願発明は、不活性ガス雰囲気下に水性媒体中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を3~30の(OH)/(Ce³⁺)モル比で反応させて水酸化セリウム(III)の懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液に大気圧下、10~95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことを特徴とする0.005~5μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の製造方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気下に水性媒体中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を3~30の(OH)/(Ce³⁺)モル比で反応させて水酸化セリウム(II)の懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液に大気圧下、10~95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことを特徴とする0.005~5μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の製造方法。

【請求項2】 アルカリ性物質が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、又はこれらの混合物である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 酸素を含有するガスが空気である請求項1又は請求項2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、結晶性酸化第二セリウムの製造方法に関するものである。酸化第二セリウムは、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用されているが、本願発明の結晶性酸化第二セリウムは、これらの中でも、特に研磨剤、紫外線吸収材料として優れた材料を供与するものである。

【0002】

【従来の技術】特表昭63-502656号公報には、硝酸セリウム(III)または硝酸セリウム(IV)水溶液を密封容器内で200~600℃の温度と40気圧以上の圧力に保持する事による0.05~10μmの粒子径を有する酸化第二セリウム粒子の製造方法が開示されている。

【0003】また、特公平6-2582号公報では、セリウム塩化合物とアルカリ金属の水酸化物またはアンモニアとを反応させたゲルを洗浄して不純物を除去した後、硝酸または酢酸などの酸を添加した後、100℃以上で水熱処理することにより粒子径が300オングストローム以下の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の製造方法が開示されている。

【0004】特開平8-81218号公報では、水酸化第二セリウムと硝酸塩をアルカリ性物質を用いて8~11のpHに調製した後、100~200℃の温度で加圧下に加熱する事により0.03~5μmの粒子径を有する酸化第二セリウム粒子の製造方法が開示されている。また、セリウムはランタノイド元素中でも容易に(II)価から(IV)価に酸化される元素である事は知られている。例えば、廣川書店、昭和57年4月25日発行のサンダーソン 無機化学〔上〕第348頁には、水酸化セリウム(III)のアルカリ性の懸濁液を空気にさらすとセリウム(IV)を生ずる事が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特表昭63-502656号公報、特公平6-2582号公報、及び特開平8-81218号公報では、いずれの方法も硝酸、酢酸な

2

どの腐食性の物質を含有する条件で100℃以上の温度で水熱処理を行うため、それらの反応条件に合った高圧容器が必要となり、更に高圧容器の材質を耐酸性のテフロン、ガラスまたはハステロイ等の耐食合金にしなければならない。

【0006】本願発明は、水酸化セリウム(III)のアルカリ性の懸濁液を空気などの酸化剤にさらすとセリウム(IV)を生ずるという反応機構を基に、セリウム(II)塩を原料にして結晶性酸化第二セリウムを製造する方法に於いて、結晶性酸化第二セリウム粒子の核生成及び結晶生成速度を制御し、0.005~5μmの範囲で任意に制御された粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を製造する方法を提供しようとするものである。この方法では、常圧下(大気圧下)で結晶性酸化第二セリウム粒子を製造する事で大掛かりな高圧容器を必要としないため、操業上安全でしかも低コストで結晶性酸化第二セリウム粒子を製造する事が出来る。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明は、不活性ガス雰囲気下に水性媒体中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を3~30の(OH)/(Ce³⁺)モル比で反応させて水酸化セリウム(III)の懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液に大気圧下、10~95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことを特徴とする0.005~5μm(ミクロンメートル)の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本願発明では第1工程として、不活性ガス雰囲気下に水性媒体中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を3~30の(OH)/(Ce³⁺)モル比で反応させて水酸化セリウム(III)、即ち水酸化第一セリウムの懸濁液を生成する事である。

【0009】不活性ガス雰囲気下での反応とは、例えばガス置換可能な攪拌機と温度計を装備した反応容器を用いて、水性媒体中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を反応させるものである。水性媒体とは、通常、水が用いられるが、少量の水溶性有機溶媒を含有させることもできる。ガス置換は水性媒体中に細管状のガス導入口を水没させて、不活性ガスを水性媒体中に吹き込み反応容器の水性媒体上部に取り付けられた排出口よりガスを流出させて、反応容器内に不活性ガスを充満させる。不活性ガスの置換が終了後に反応を開始することが好ましい。この反応容器はステンレス鋼、グラスライニング等の材質を使用する事が出来る。この時、反応容器内は大気圧下とする事が望ましく、従ってガスの流入量と流出量はほぼ同一量である事が好ましい。ガスの流入量及び流出量は、反応槽の容積1リットルに対して0.01~20リットル/分とする事が好ましい。

【0010】不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられるが、特に窒素ガスが好ましい。セリ

50

ウム(III)塩としては、例えば、硝酸第一セリウム、塩化第一セリウム、硫酸第一セリウム、炭酸第一セリウム、硝酸アンモニウムセリウム(III)等が挙げられる。上記のセリウム(III)塩は、単独または混合物として使用することができる。

【0011】アルカリ性物質は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはアンモニア、アミン、水酸化第四級アンモニウム等の有機塩基が挙げられるが、特にアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、これらを単独または混合物として使用することができる。上記のセリウム(III)塩及びアルカリ性物質を水性媒体に添加して反応容器中で反応させることもできるが、セリウム(III)塩水溶液とアルカリ性物質水溶液を作成して、この両水溶液を混合して反応する事もできる。セリウム(III)塩は水性媒体中で1~50重量%濃度で使用することが好ましい。

【0012】セリウム(III)塩とアルカリ性物質の割合は、 $(OH)/(Ce^{3+})$ モル比で3~30、好ましくは6~12である。 $(OH)/(Ce^{3+})$ モル比が3より小さい場合は、セリウム(III)塩が完全に水酸化セリウム(III)に中和されず、一部セリウム(III)塩として懸濁液中に残存する為に好ましくない。このセリウム(III)塩は、水酸化セリウム(III)よりもセリウム(IV)への酸化反応速度が非常に遅いため、水酸化セリウム(III)とセリウム(III)塩が共存した場合、結晶性酸化第二セリウムの核生成速度及び結晶成長速度の制御ができなくなるため、粒子径分布が広くなり粒子径が均一にならないので好ましくない。また、 $(OH)/(Ce^{3+})$ モル比が30より大きい場合は、得られる結晶性酸化第二セリウム粒子の結晶性が低下し、研磨剤として利用した場合は研磨速度の低下が起こるので好ましくない。また、得られる粒子の粒子径分布が広くなり粒子径が均一にならないので好ましくない。

【0013】上記第1工程での反応時間は、仕込量の大きさにより異なり概ね1分~24時間である。上記の第1工程で、不活性ガスの代わりに、空気等の酸素を含有するガス中でセリウム(III)塩とアルカリ性物質を反応させると、生成した水酸化セリウム(III)が酸素と接触し、次々にセリウム(IV)塩や酸化第二セリウムに変化するために、水性媒体中に酸化第二セリウムの核が多数発生して、得られる酸化第二セリウム粒子の粒子径分布が広くなり粒子径が均一にならないので好ましくない。

【0014】本願発明は、その第2工程として、第1工程で生成した懸濁液に大気圧下、10~95°Cの温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことによって0.005~5μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を製造するものである。第1工程で得られた懸濁液中の水酸化セリウム(III)を酸素又は酸素を含

有するガスの存在下に、セリウム(IV)塩を経て結晶性の高い酸化第二セリウム粒子を製造する工程である。酸素又は酸素を含有するガスとは、ガス状の酸素、又は空気、若しくは酸素と不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。不活性ガスは窒素、アルゴン等が挙げられる。混合ガスを用いる場合は混合ガス中での酸素の含有量は1体積%以上が好ましい。本願第2工程では製法上の容易さから特に空気を用いることが好ましい。

【0015】本願第2工程は第1工程に続きその同じ反応容器内で行われ、第1工程の不活性ガスの導入に続き、その不活性ガスを直ちに酸素又は酸素を含有するガスに代えて連続してガスを導入するものである。即ち、第1工程で得られた懸濁液中に、該懸濁液中に水没した細管状のガス導入口から酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことによって行われる。

【0016】第2工程は大気圧下で行われる為に、懸濁液中に導入された量とほぼ同量のガスが反応容器内の懸濁液上部に取り付けられた排出口より排出される。本願発明の第二工程では、懸濁液中に吹き込む酸素又は酸素を含有するガスの総量は、水酸化セリウム(III)を酸化第二セリウムに変化させる事が可能な量であり、 $(O_2)/(Ce^{3+})$ のモル比で1以上とする事が好ましい。上記モル比が1未満の場合は懸濁液中に水酸化セリウム(III)が残り、これが第2工程の終了後の洗浄中に空気中の酸素に接触することで、微少粒子が生成する事があり、得られる酸化第二セリウム粒子の粒子径分布が広くなり粒子径が均一と成らないので好ましくない。

【0017】第2工程でガスの単位時間当たりの流入量及び流出量は、反応槽の容積1リットルに対して0.01~50リットル/分とする事が好ましい。第1工程での不活性ガスの吹き込みと第2工程での酸素又は酸素を含有するガスの吹き込みとが時間的に連続していない場合は、第1工程で得られた懸濁液の表面が空気と接触することになり、表面層に粒子径が大小さまざまな酸化第二セリウム粒子を含む層が生成するので、その後行われる第2工程で得られる酸化第二セリウム粒子の粒子径が均一にならないので好ましくない。

【0018】本願第2工程は、懸濁液中に酸素又は酸素を含有するガスが均一に存在するように懸濁液をディスパー等の攪拌機で攪拌しながら行うことが好ましい。ガスの吹き込みによって懸濁液自体が攪拌される場合は、攪拌機での攪拌は必ずしも必要ではない。本願発明の水酸化セリウム(III)を酸化して結晶性酸化第二セリウム粒子を生成させることは、結晶性酸化第二セリウム粒子の核生成とその結晶成長が行われることであり、核生成速度及び結晶成長速度は、セリウム塩の濃度、アルカリ性物質の濃度、反応温度、酸化性水溶液の濃度及び供給量などで制御することができる。また本願発明では、核生成及び結晶成長時のセリウム塩の濃度、アルカリ性物質の濃度、反応温度、酸化性水溶液の濃度及び供給量

などを互いに自由に変えることができる。これらの要因を調整することにより、 $0.005\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径範囲で任意に粒子径を制御することができる。

【0019】本願第2工程での反応温度は粒子径の制御に大きく寄与する。例えば、 30°C の温度で核生成及び結晶成長を行った場合、 $5\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$ (ナノメートル)の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子が得られ、また 80°C の温度で核生成及び結晶成長を行った場合は、 $80\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子が得られる。そして、本願発明は第二方法として、 $80\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を種結晶にして、滋養物として水酸化セリウム(III)を供給しながら結晶成長させることにより、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の結晶性酸化第二セリウム粒子が得られる。即ち、第二方法では第1工程で原料を仕込む際に、 $80\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を最初から添加して第1工程に続き第2工程を行うものである。

【0020】本願発明において、水酸化セリウム(II I)の懸濁液を空気などの酸化剤を用いて常圧下で $10\sim 95^\circ\text{C}$ の温度で反応する代わりに、硝酸等の酸化性物質を含有する水酸化セリウム(III)の懸濁液を不活性ガス雰囲気下で 100°C 以上の温度で水熱処理した場合は、所望とする粒子径範囲以下(例えば、 30 nm 以下)の結晶性酸化第二セリウム粒子しか得られず、そして硝酸等の酸化性物質を含有する水酸化セリウム(II I)の懸濁液を不活性ガス雰囲気下で 100°C 以下の温度で処理した場合は、反応が不十分で未反応物が残る。

【0021】また、酸化性物質を含有しない水酸化セリウム(III)の懸濁液を 100°C 以上で水熱処理した場合、結晶性酸化第二セリウム粒子は得られない。上記の製造方法によって得られた酸化第二セリウム粒子は、反応装置よりスラリーとして取り出し、限外沪過法またはフィルタープレス洗浄法などにより洗浄することにより、不純物を除去することができる。

【0022】本願発明によって得られる酸化第二セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ $0.005\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径であり、また酸化第二セリウム粒子を 110°C で乾燥して、X線回折装置により回折パターンを測定したところ、回折角度 $2\theta=28.6^\circ, 47.5^\circ, \text{ 及び } 56.4^\circ$ に主ビーグーを有し、ASTMカードNo.34-394に記載の立方晶系の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子である。また酸化第二セリウム粒子のガス吸着法(BET法)による比表面積値は、 $2\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0023】本願発明によって得られた結晶性酸化第二セリウム粒子は、水媒体、水溶性有機溶媒または水と水溶性有機溶媒の混合溶媒に再分散させる事により、酸化第二セリウムのゾルとして研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に用いることが出来る。

しかも上記の酸化第二セリウムゾルは、酸化第二セリウムの濃度を 60 重量\% まで高めることができる。本願発明によって得られた酸化第二セリウムゾルは、長時間放置すると粒子の一部が沈降するが、攪拌により容易に再分散することができ製造時の分散状態に戻るため、常温に保存して1年以上安定である。

【0024】本願発明の酸化第二セリウムゾルを研磨剤として利用する場合に、焼成と粉碎によって製造した酸化第二セリウム粉末スラリーからなる研磨剤と比較して、得られる研磨面の表面の凹凸が小さくなり表面性が大幅に向上し最終的な仕上げ用の研磨剤として優れた研磨剤となる。しかも、従来の水熱処理で製造した酸化第二セリウムゾルからなる研磨剤と比較すると、研磨面の表面性は同様に良好であると共に研磨速度が数倍に向上する。この理由は、本願発明の酸化第二セリウム粒子の製造温度が低いので粒子表面が化学的に活性である為と考えられる。

【0025】このため本願発明で得られる酸化第二セリウムゾルを使用した場合、研磨工程の時間の短縮と良質な研磨面を得る事が可能である。本願発明で得られた酸化第二セリウムゾルは、洗浄により不純物を取り除いた後、第4級アンモニウムイオン(NR_4^+ 、但しRは有機基である。)を、 $(\text{NR}_4^+)/(\text{CeO}_2)$ のモル比で $0.001\sim 1$ の範囲に含有させる事により研磨液の安定性が向上するので好ましい。第4級アンモニウムイオンは、第4級アンモニウムシリケート、ハロゲン化第4級アンモニウム、水酸化第4級アンモニウム、又はこれらの混合物を添加する事によって与えられ、特に第4級アンモニウムシリケート、水酸化第4級アンモニウムの添加が好ましい。Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、及びベンジル基等が挙げられる。この第4級アンモニウム化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムシリケート、テトラエチルアンモニウムシリケート、テトラエタノールアンモニウムシリケート、モノエチルトリエタノールアンモニウムシリケート、トリメチルベンジルアンモニウムシリケート、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムが挙げられる。

【0026】また、少量の酸又は塩基を含有することもできる。上記研磨液(ゾル)は、水溶性酸を $[\text{H}^+]/[\text{CeO}_2]$ モル比で $0.001\sim 1$ の範囲に含有させることにより酸性研磨液(ゾル)にする事が出来る。この酸性ゾルは、 $1\sim 6$ のpH、好ましくは $2\sim 6$ のpHを持つ。上記水溶性酸は、例えば塩化水素、硝酸等の無機酸、硫酸、酢酸、磷酸、酒石酸、クエン酸、乳酸等の有機酸、これらの酸性塩、又はこれらの混合物が挙げられる。また、水溶性塩基を $[\text{OH}^-]/[\text{CeO}_2]$ モル比で $0.001\sim 1$ の範囲に含有させる事によりアルカリ性ゾルにする事が出来る。このアルカリ性研磨液(ゾル)は、 $8\sim 13$ のpH、好ましくは $9\sim 13$ のpHを

持つ。上記水溶性塩基は、上記記載の第4級アンモニウムシリケート、及び水酸化第4級アンモニウムの他に、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、及びモルホリン等のアミン類や、アンモニアが挙げられる。

【0027】また、紫外線吸収剤としては、酸化第二チタンと比べ紫外線吸収特性が良好である。

【0028】

【実施例】

実施例1

100リットルのステンレス製反応槽に $\text{NH}_3 / \text{Ce}^{3+} = 6$ (モル比) に相当する9重量%のアンモニア水溶液37.0kgを仕込み、液温を30°Cに保ちながらのガラス製のノズルより2Nm³/時間の窒素ガスを吹き込み反応槽内を窒素ガスで置換した。反応槽内に硝酸セリウム(III) 14.0kgを純水40kgに溶かした溶液を徐々に添加して水酸化セリウム(III)の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を80°Cまで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから4Nm³/時間の空気に切り替えセリウム(III)をセリウム(V)にする酸化反応を開始した。3時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、淡黄色の微粒子を有するpH=7.2の反応液が得られた。

【0029】反応液より微粒子を沪別、洗浄した後、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ80~100nmの粒子径を有する粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ100%であった。また、微粒子を乾燥して粉末X線回折を測定したところ、回折角度2θ=28.6°、47.5°、及び56.4°に主ピークを有し、ASTMカードNo.34-394に記載の立方晶系の結晶性酸化第二セリウムの特性ピークと一致した。また、酸化第二セリウム粒子のガス吸着法(BET法)による比表面積値は、30m²/gであった。

【0030】洗浄したCeO₂粒子に10重量%硝酸水溶液[HNO₃/CeO₂]モル比で0.01になる様に添加して、CeO₂濃度を5重量%、pHを5.0に調製した。このゾルを研磨液として、次のような研磨条件で研磨試験を行った。実施例1の研磨剤を市販の修正リング型研磨機で研磨した。研磨速度は水晶基盤に溝を付け、溝の深さを触針式表面粗さ測定装置で測定することにより求めた。

- a. 研磨布: ポリウレタン含浸不織布(Φ250mm)、
- b. 被研磨物: ATカット水晶基盤(Φ14×1.0mm)、
- c. 回転数: 70rpm、
- d. 研磨圧力: 400g/cm²、及び
- e. 研磨時間: 60分

表1に研磨特性(研磨速度及び表面粗さRmaxの値)を示す。

【0031】同様にCeO₂濃度が5重量%に調製したゾルを、0.01mmのクリアランスを有するアプリケーターを用いて石英ガラス上に膜厚が0.5μmになるようにコーティングした。110°Cで1時間乾燥後、コーティングガラスの紫外から可視領域の光吸収を測定する為に、紫外線吸収測定装置を用いて200nm~600nmの波長領域の光透過率を測定し図1に示した。また、比較のために市販の酸化チタンゾルを同様に石英ガラス上にコーティングして、紫外から可視領域の光透過率を測定し図1に示した。図1中で、横軸は光の波長(nm)、縦軸は光の透過率(%)で示して有り、透過率の低いサンプルほど光吸収能が高い。

【0032】実施例2

2リットルのセバラブルフラスコに $\text{NH}_3 / \text{Ce}^{3+} = 6$ (モル比) に相当する9重量%のアンモニア水溶液740gを仕込み、液温を30°Cに保ちながらのガラス製のノズルより2リットル/分の窒素ガスを吹き込みフラスコ内を窒素ガスで置換した。このフラスコに硝酸セリウム(III) 76.8gを純水500gに溶解させた溶液を徐々に添加して水酸化セリウム(III)の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を30°Cに保ちながらガラス製のノズルからのガスの吹き込みを、窒素ガスから4リットル/分の空気に切り替えセリウム(III)をセリウム(V)にする酸化反応を開始し、12時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、黄色の微粒子を有するpH=6.5の反応液が得られた。

【0033】反応液より微粒子を沪別、洗浄した後、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ5~10nmの粒子径を有する粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末X線回折を測定したところ、立方晶系の結晶性酸化第二セリウムの特性ピークと一致した。また、酸化第二セリウム粒子のガス吸着法(BET法)による比表面積値は、94m²/gであった。

【0034】実施例3

2リットルのセバラブルフラスコにNaOH/Ce³⁺=6 (モル比) に相当する21重量%の水酸化ナトリウム水溶液740gを仕込み、液温を30°Cに保ちながらのガラス製のノズルより2リットル/分の窒素ガスを吹き込みフラスコ内を窒素置換した。このフラスコに硝酸セリウム(III) 216gを純水500gに溶解した溶液を徐々に添加して水酸化セリウム(III)の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を80°Cまで昇温させた後、ガラス製のノズルからのガスの吹き込みを窒素ガスから4リットル/分の空気に切り替えセリウム(III)をセリウム(IV)にする酸化反応を開始した。12時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、淡黄色の微粒子を有するpH=8.5の反応液が得られた。反応が終了した液を室温に戻し微粒子を沪別、洗浄した

後、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ10~20nmの粒子径を有する粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末X線回折を測定したところ、立方晶系の結晶性酸化第二セリウムの特性ピークと一致した。

【0035】比較例1

硝酸セリウム(III)433gと純水2000gをビーカーに仕込み、攪拌しながら $\text{NH}_3/\text{Ce}^{4+}=1$ (モル比)に相当する様に、28重量%のアンモニア水60g添加することにより、水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈澱物を含むスラリーを得た。このスラリーを内容量3リットルのグラスライニング製オートクレーブ装置に仕込み、温度150°C、圧力4kg/cm²で20時間水熱処理した。反応が終了した液を室温、大気圧に戻し、淡黄色の微粒子を有するpH=1.4の反応液が得られた。

【0036】反応液より微粒子を沪別、洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ15~25nmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子であった。また、酸化第二セリウム粒子のガス吸着法(BET法)による比表面積は5.4m²/gであった。この比較例1で得られた粒子について、洗浄後のCeO₂粒子に10重量%硝酸水溶液[HNO₃/CeO₂]モル比で0.01になる様に添加して、CeO₂濃度を5重量%、pHを5.0に調製した。このゾルを研磨液として、実施例1と同一条件で研磨特性(研磨速度及び表面粗さRmaxの値)を評価し表1に記載した。

【0037】また、リファレンスとして市販のセリア粉末(成分は酸化第二セリウム、平均粒子径は0.7μm)を用いて、この粉末を純水に分散して、10重量%*

*硝酸水溶液[HNO₃/CeO₂]モル比で0.01になる様に添加して、CeO₂濃度を5重量%、pHを5.0に調製した。このスラリーを研磨液として、実施例1と同一条件で研磨特性(研磨速度及び表面粗さRmaxの値)を評価し表1に記載した。

【0038】比較例2

硝酸セリウム(III)43gと純水200gをビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35重量%の過酸化水素水29gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)をセリウム(IV)に酸化して塩基性硝酸セリウム(IV)にした水溶液を冷却後、攪拌しながら $\text{NH}_3/\text{Ce}^{4+}=4$ (モル比)に相当する28重量%のアンモニア水を24g添加することにより、 $\text{NO}_3/\text{Ce}^{4+}=3$ (モル比)の硝酸アンモニウムと $\text{NH}_3/\text{Ce}^{4+}=1$ (モル比)のアンモニア及び水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈澱物を含むスラリーを得た。このコロイド状沈澱物を分離、純水で洗浄後、再分散させた後、希硝酸でpH=5.0に調製した。このスラリー85gを120ccのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度180°C、圧力10kg/cm²で15時間水熱処理した。反応が終了した液を室温、大気圧に戻し、淡黄色の微粒子を有するpH=0.8の反応液が得られた。反応液より微粒子を沪別、洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、5~10nmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子であった。

【0039】

【表1】

表1

酸化第二セリウム研磨剤

	研磨特性	
	研磨速度 (μm/時間)	表面粗さ R _{max} (オングストローム)
実施例1	3.2	30
比較例1	1.3	30
市販セリア粉末	4.6	65

表1中の対比で、水熱法による比較例1の酸化第二セリウム粒子からなる研磨剤より、本願発明の方法で得られた実施例1の酸化第二セリウム粒子からなる研磨剤は、研磨速度が約2.5倍向上する。また、市販の焼成法で得られた酸化第二セリウム粒子からなる研磨剤に比べて、本願発明で得られた実施例1の酸化第二セリウム粒子からなる研磨剤は研磨面が滑らかである。

【0040】また、実施例1や比較例1で得られた酸化第二セリウムゾルを研磨剤として用いた場合は、加工歪みが小さいので例えば研磨面をエッチング処理した場合にも表面の平坦性は変わらない。しかし、リファレンスとして用いた市販セリア粉末を純水に分散して得られたスラリーを研磨剤として用いた場合は、加工歪みが大きく研磨面のエッチング処理により研磨面に凹凸を生ずる※50

※ので好ましくない。

【0041】また、図1から本願発明の酸化第二セリウムは、酸化第二チタンよりも優れた紫外線吸収能を有することが判る。

【0042】

【発明の効果】本願発明は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下でセリウム(III)塩にアルカリ性物質を添加して得られた水酸化セリウム(III)の懸濁液に、大気圧下で10~95°Cの温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことにより、0.005~5μmの粒子径の範囲で任意に制御された粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子を製造することが出来る。

【0043】本方法において、大気圧下(常圧下)で結晶性酸化第二セリウム粒子を製造することができるた

11

め、大掛かりな高圧容器を必要とせず、操業上安全でしかも低コストである。また、本方法においてセリウム(III)塩の濃度、アルカリ性物質の濃度、反応温度、酸化性水溶液の濃度及び供給量等で結晶性酸化第二セリウム粒子の核生成速度及び結晶成長速度を分離して制御することが出来るため、0.005~5 μmの粒子径の範囲で結晶性酸化第二セリウムの粒子径を任意に制御出来る。

【0044】本願発明により得られる酸化第二セリウムは、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用されているが、これらの利用分野の内、研磨剤、紫外線吸収材料としての用途に特に優れている。研磨剤としては、半導体デバイスの酸化膜及び有機膜、ガラス、水晶、ニオブ酸リチウム等の光学結晶材料、窒化アルミニウム、アルミナ、フェライト、ジルコニア等のセラミックス材料、アルミニウム、銅、タンク

12

ステンなどの金属の研磨に適応できる。

【0045】紫外線吸収材料としては、粒子径が5~10 nmの結晶性酸化第二セリウム粒子は、紫外線吸収ガラス、紫外線吸収高分子フィルム、プラスチックの耐候性改良等に適応できる。

【図面の簡単な説明】

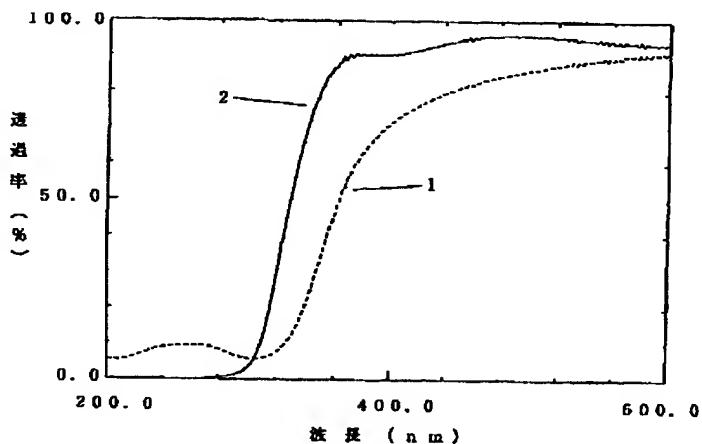
【図1】 本願発明の実施例1で得られた酸化第二セリウムゾルと、酸化第二チタンゾルを、それぞれコーティングしたガラスの光の波長と光透過率の関係を比較した図である。

【符号の説明】

1··· 実施例1で得られた酸化第二セリウムゾルをコーティングしたガラスの光の波長と光透過率の関係を示す曲線

2··· 酸化第二チタンゾルをコーティングしたガラスの光の波長と光透過率の関係を示す曲線

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 谷本 健二

富山県婦負郡婦中町笠倉635 日産化学工業株式会社富山工場内